

Separating mixture of ethane and ethylene from vapocracking effluent comprises passing through adsorption column, hydrogenating, distilling twice and recycling recovered solvent

Patent number: FR2797640

Publication date: 2001-02-23

Inventor:

Applicant: INST FRANCAIS DU PETROL (FR)

Classification:

- international: C10G70/02; C07C11/04; C07C7/11; C07C7/167;
C07C7/04

- european: C10G70/00

Application number: FR19990010578 19990817

Priority number(s): FR19990010578 19990817

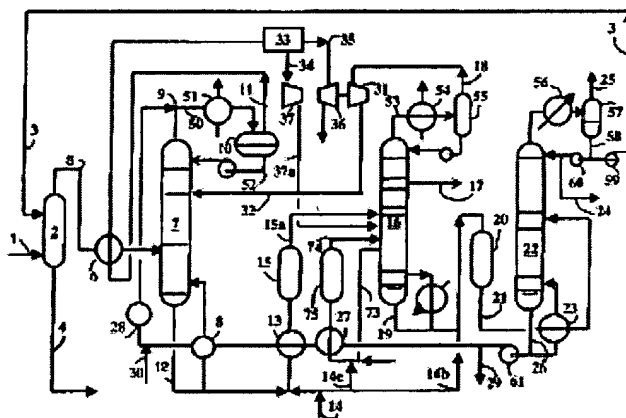
Also published as:



US6340429 (B1)

Abstract of FR2797640

Separating a mixture of ethane and ethylene from vapocracking effluent containing hydrogen, methane, ethylene, ethane, acetylene, methacetylene, propadiene, propene and at least 4C hydrocarbons comprises passing through an adsorption column, hydrogenating, distilling, distilling again and recycling the recovered solvent. Separating a mixture of ethane and ethylene from vapocracking effluent containing hydrogen, methane, ethylene, ethane, acetylene, methacetylene, propadiene, propene and at least 4C hydrocarbons comprises adsorbing a charge using a cooled solvent phase and an adsorption column(s) to give a gas phase containing H₂ and CH₄ and a solvent phase containing ethylene, ethane, acetylene, methacetylene, propadiene, propene and at least 4C hydrocarbons, hydrogenating the liquid phase in a catalyzed hydrogenation zone(s) to give a (partially) hydrogenated liquid phase not containing acetylene, circulating this liquid phase in a first distillation column(s) to recover a gas phase that is condensed to give a vapor phase and a liquid phase containing 2C hydrocarbons and a solvent phase containing at least 3C hydrocarbons, passing the solvent phase through a second distillation column to recover a 3+C hydrocarbon fraction and a regenerated solvent phase, cooling the solvent and reintroducing in to the adsorption column. An Independent claim is included for the apparatus used comprising an adsorption columns, a charge entry point, a column head, a cooling device, a gas exit, a liquid phase exit, a hydrogenation effluent exit, two distillation columns with a cooling device, gas exits, condensation and exit device and recycling device.



BEST AVAILABLE COPY

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :

2 797 640

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national :

99 10578

⑬ Int Cl⁷ : C 10 G 70/02, C 07 C 11/04, 7/11, 7/167, 7/04

⑭

BREVET D'INVENTION

B1

⑮ PROCÉDE ET DISPOSITIF DE SEPARATION D'ETHANE ET D'ETHYLENE A PARTIR D'UN EFFLUENT DE VAPOCRAQUAGE PAR ABSORPTION PAR SOLVANT ET HYDROGENATION DE LA PHASE SOLVANT.

⑯ Date de dépôt : 17.08.99.

⑰ Priorité :

⑱ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑲ Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR.

⑳ Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.02.01 Bulletin 01/08.

㉑ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 21.09.01 Bulletin 01/38.

㉒ Inventeur(s) : MINKKINEN ARI, LE GAL JEAN HERVE et MARACHE PIERRE.

㉓ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

㉔ Titulaire(s) :

Se reporter à la fin du présent fascicule

㉕ Mandataire(s) :

FR 2 797 640 - B1



L'invention concerne un procédé de séparation d'éthylène et d'éthane à partir d'un effluent de vapocraquage d'hydrocarbures contenant notamment de l'éthane, de l'éthylène et des composés acétyléniques.

- 5 La production de l'éthylène et du propène par vapocraquage d'hydrocarbures, met en oeuvre des procédés qui permettent de séparer l'éthylène et le propène des gaz plus légers contenus dans les effluents de gaz craqués. L'éthylène brut et le propène (coupes C_2/C_3) contiennent aussi des composés acétyléniques indésirables qui doivent être récupérés. Lorsque ces composés sont désirés en
10 tant que coproduits, ils peuvent être extraits par un solvant. De tels procédés sont cependant très dangereux en raison de l'instabilité des composés acétyléniques à haute concentration.

De manière conventionnelle, les composés acétyléniques sont convertis en
15 éthylène et propène par hydrogénation. Il est connu par le brevet US 4900347, un procédé de séparation de l'éthylène du méthane par au moins une colonne de distillation (déméthanizer) dont la fraction de tête est condensée à très basse température par de l'éthylène.

Ces conditions de condensation exigent l'utilisation de matériel en acier
20 inoxydable et sont très consommatrices en énergie.

Un procédé d'un autre type (ALCET, marque déposée) moins coûteux a été décrit par LAM, W.K, AIChE Spring National meeting April 1986, New-Orleans. Il comprend, en série, une étape de distillation (deethanizer en anglais, pour
25 soutirer en fond de colonne des hydrocarbures C_3^+ , ou depropanizer en anglais pour soutirer en fond de colonne les hydrocarbures C_4^+), une étape de compression de la fraction gazeuse de tête, une étape d'hydrogénation de cette fraction gazeuse, une étape de séparation d'une phase gazeuse, que l'on introduit dans une colonne d'absorption par solvant et d'une phase liquide qui
30 est recyclée en tant que reflux. La colonne d'absorption délivre en tête une phase légère contenant de l'hydrogène et du méthane qui est séparée par condensation avec du propane et/ou du propène et en fond une phase solvant

contenant les composés désirés C_2 . Cette phase solvant est ensuite régénérée, le solvant est recyclé à la colonne d'absorption et les composés désirés C_2 sont récupérés en tant que charge d'un traitement aval subséquent, de polymérisation par exemple.

5

Dans un tel procédé ALCET, les étapes de compression et de chauffage ainsi que l'étape d'hydrogénation des composés acétyléniques ont lieu en présence de toute la fraction gazeuse de tête contenant notamment l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane. Cela implique des équipements de taille plus grande et des investissements plus lourds. De plus, la chaleur de réaction mise en jeu dans le réacteur d'hydrogénation et le fait d'opérer en phase vapeur en excès d'hydrogène font que la température du réacteur a tendance à augmenter, ce qui peut nuire à la sélectivité de la réaction d'hydrogénation des composés acétyléniques, l'éthylène pouvant être hydrogéné en partie à son tour. Pour remédier à cela, le procédé ALCET est opéré en présence de deux réacteurs d'hydrogénation avec refroidissement intermédiaire.

Ces réactions d'hydrogénation peuvent s'accompagner de la formation de polymères (green oil) qui encrassent et désactivent progressivement le catalyseur. Du fait que les réactions s'effectuent en phase gazeuse, ces composés ne peuvent être lavés et éliminés au moins en partie.

Enfin, la présence de CO et d' H_2 peut entraîner la formation de méthane et d'eau qu'il faut éliminer dans le traitement aval de condensation.

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur, notamment pour obtenir un mélange contenant au moins 85 % poids d'éthylène et qui peut être directement utilisé pour la synthèse de polyéthylène et de matières plastiques.

Un autre objet est de réaliser une hydrogénation en phase liquide en partie au moins, qui soit très sélective et qui élimine sensiblement tous les composés à triple liaison et les composés diéniques.

- On a remarqué qu'en réalisant tout d'abord une étape d'absorption par solvant d'un effluent de vapocraquage et en particulier celui qui provient d'un four, par exemple en matière céramique fonctionnant à très haute température, puis une étape d'hydrogénation en phase mixte liquide et vapeur de l'effluent en fond de l'absorbeur et enfin d'étapes de séparation d'effluents produits comprenant une étape de régénération du solvant ne mettant pas en oeuvre des condensations cryogéniques, on obtenait un produit final d'éthylène et d'éthane d'excellente qualité et à un coût minimisé.
- De manière plus précise, l'invention concerne un procédé de séparation d'un mélange consistant essentiellement en de l'éthane et de l'éthylène à partir d'un effluent de vapocraquage d'hydrocarbures, l'effluent comprenant de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, de l'acétylène, du méthylacétylène, du propadiène, du propène et des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone. Le procédé est caractérisé en ce que :
- On fait absorber dans au moins une colonne (7) d'absorption la dite charge (1) par une phase solvant (9) refroidie, dans des conditions d'absorption adéquates et on récupère une phase gazeuse (50) contenant notamment de l'hydrogène et du méthane en tête de la colonne et une phase en partie liquide en fond de colonne contenant le solvant enrichi en éthylène, éthane, acétylène, méthylacétylène, propadiène, propène et hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone;
 - On hydrogène la phase liquide dans au moins une zone (15) d'hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation dans des conditions d'hydrogénation appropriées et on récupère au moins une phase liquide au moins en partie hydrogénée ne contenant sensiblement pas d'acétylène.
 - On réalise la séquence d'étapes suivantes :
 - a) On fait circuler ladite phase liquide au moins en partie hydrogénée dans au moins une première colonne (16) de distillation et on récupère : en tête de colonne une phase gazeuse que l'on condense pour séparer une phase vapeur non condensée et une phase liquide contenant des

hydrocarbures à deux atomes de carbone en tant que reflux ;
par un soutirage latéral, ledit mélange (17) consistant essentiellement en
de l'éthane et de l'éthylène ; et en fond de colonne une phase solvant
(19) enrichie en hydrocarbures à au moins 3 atomes de carbone (C_3^+).

- 5 b) On régénère la phase solvant dans au moins une seconde colonne (22)
de distillation (régénération) et on récupère une fraction enrichie en C_3^+
et en fond une phase solvant régénérée ;
- On refroidit la phase solvant et on la recycle au moins en partie dans la
colonne d'absorption.

10

En réalisant en amont de l'étape d'absorption par solvant l'hydrogénation d'une
phase en partie liquide, qui contient beaucoup moins de composés légers (H_2 ,
 CH_4) que n'en contient la charge d'hydrogénation selon le procédé ALCET, on
contrôle beaucoup mieux la température de la réaction exothermique qui de
15 surcroît est réalisée vers $80^\circ C$. On obtient de plus une réaction beaucoup plus
sélective, sans perte d'éthylène, dans un réacteur de plus petite taille et avec
un catalyseur dont la durée de vie est augmentée car les composés
polymériques sont lavés par la phase liquide et éliminés par une purge en aval.

- 20 Selon une caractéristique du procédé, la phase gazeuse contenant notamment
le méthane et l'hydrogène, provenant de la colonne d'absorption est condensée
au moins en partie pour délivrer une phase liquide (52) qui est recyclée au
moins en partie en tant que reflux dans la colonne, et une phase vapeur (11)
riche en méthane et en hydrogène.

25

Ce reflux peut contenir le solvant refroidi alimentant ladite colonne lorsque
d'alimentation en solvant de la colonne est connectée à la sortie de la phase
gazeuse à condenser et non pas directement en tête de la colonne
d'absorption. Le solvant est généralement refroidi entre $-10^\circ C$ et $-60^\circ C$ avant
30 son entrée dans la colonne.

Selon une autre caractéristique du procédé, la phase liquide en fond de colonne

d'absorption peut être réchauffée par échange de chaleur avec la phase solvant régénérée provenant de la colonne de distillation régénération.

Selon une autre caractéristique du procédé, la phase gazeuse provenant de la
5 première colonne de distillation peut être condensée par du propane, du propène, ou un mélange des deux.

Il peut être avantageux, selon une première variante, qu'une partie au moins de la phase (11) vapeur sous pression provenant de la colonne d'absorption et qui
10 résulte de l'étape de condensation soit réchauffée puis soit séparée sur une membrane adéquate de séparation (33) et on récupère un rétentat (35) enrichi en hydrogène et en méthane et un perméat (34) contenant du solvant, de l'éthylène et de l'éthane, qui est comprimé et recyclé dans la dite première colonne de distillation. Il peut être intéressant de détendre le rétentat dans un
15 turbodétendeur.

Selon une deuxième variante, une partie au moins de la phase vapeur provenant de la colonne d'absorption peut être détendue dans un turbodétendeur et on récupère une phase liquide que l'on réchauffe et que l'on
20 envoie comme reflux dans la première colonne de distillation (16).

Selon une autre caractéristique de l'invention, la fraction enrichie en C_3^+ provenant de la seconde colonne de distillation-régénération peut être condensée à température ambiante, de préférence par de l'eau pour délivrer
25 une fraction C_3^+ recyclée en partie en tant que reflux dans la seconde colonne de distillation (régénération) et en partie dans une colonne de lavage de l'effluent de vapocraquage.

Selon un premier mode de réalisation qui s'avère très économique lorsque
30 l'effluent du vapocraquage provient d'une charge lourde (du naphta par exemple), cet effluent contient des hydrocarbures plus lourds C_4^+ qui peuvent être lavés dans une colonne de lavage à plateaux ou à garnissage par la

fraction C_3^+ recyclés provenant de la seconde colonne de distillation régénération et on récupère une fraction de tête de fond que l'on refroidit et que l'on envoie dans la colonne d'absorption et une fraction de fond contenant des hydrocarbures les plus lourds.

5

Selon un autre mode applicable à des effluents de vapocraquage contenant aussi des hydrocarbures C_4^+ , il peut être préférable de réaliser en amont de la colonne d'absorption une étape de distillation (depropanizer) délivrant en fond de colonne une fraction lourde C_4^+ qui est récupérée et en tête une fraction plus
10 légère gazeuse que l'on comprime au moins une fois, que l'on refroidit et que l'on condense. On obtient alors une phase liquide qui est recyclée en tant que reflux dans la colonne relative à la dite étape de distillation et une phase gazeuse qui est introduite dans la colonne d'absorption et qui ne traite que des hydrocarbures à au plus trois atomes de carbone.

15 Les conditions de l'étape d'absorption par le solvant peuvent être les suivantes :

- le rapport solvant sur charge dans la colonne d'absorption est compris entre 0,3 et 2 et de façon préférée entre 0,5 et 1.
- la température en tête de colonne est de -10°C à -60°C , de préférence entre -35°C et -45°C .
- 20 - la pression est comprise entre 10 et 50 bar, et de préférence entre 25 et 35 bar
(1 bar = 10^{-1} Mpa).
- nombre d'étages théoriques : 15 à 40.

25 La température dans le ballon de condensation par le propane et/ou propène de la fraction gazeuse de tête de l'absorbeur est généralement comprise entre -10°C et -60°C sous 10 à 50 bar et de préférence compris entre -35 et -45°C sous 25 à 35 bar.30 Le solvant est habituellement choisi dans le groupe formé par le toluène, le pentane, l'hexane, le mélange toluène-benzène et le mélange cyclohexane-toluène mais tout autre solvant susceptible d'absorber les hydrocarbures C_2^+ et

stable en température peut entrer dans le cadre de l'invention.

Les conditions de l'étape d'hydrogénation peuvent être les suivantes :

- température 10-150°C, de préférence 60-100°C,
- vitesse spatiale (LHSV) (h^{-1}) : volume/volume $\times \text{h}^{-1}$: 5-50 et de préférence 10-30
- pression 10 à 30 bar, de préférence 15-25 bar,
- catalyseur : à base de Palladium et éventuellement au moins un métal du groupe IB, de préférence Ag ou Cu
- H_2 : de 0 à 10 % en plus par rapport à la stoechiométrie,
- pureté de H_2 : au moins 80 % en moles, de préférence 90 à 99 %.

Le support préféré du catalyseur peut être une alumine à faible surface spécifique.

- La température en fond de première colonne de distillation est habituellement comprise entre 80 et 300°C et varie en fonction du solvant choisi. Par exemple, lorsque le solvant est le toluène, la température en fond peut être de 150 à 300°C et de préférence entre 180 et 240°C. Lorsque l'on choisit le pentane, la température en fond peut être comprise entre 80 et 160°C, de préférence entre 100 et 140°C. La pression en tête de colonne peut varier par exemple entre 10 et 25 bar et de préférence entre 15 et 18 bar.

- La température et la pression dans le ballon de condensation par le mélange propane-propène de la fraction de tête de la première colonne est en règle générale de - 10 à - 60°C sous une pression de 10 à 20 bar et de façon préférée - 35 à - 45°C sous 12 à 17 bar.

- En revanche, la deuxième colonne de distillation peut être opérée à une température de fond de colonne de 80°C à 250°C et sous une pression en tête de 5 à 15 bar. La température dans le ballon de condensation de la fraction gazeuse par de l'eau est de 10 à 50°C sous 5 à 15 bar et de préférence 30 à 40°C sous 6 à 8 bar, ce qui est particulièrement économique.

Pour s'assurer de la conversion des composés acétyléniques et du propadiène, il peut être avantageux que la phase solvant enrichie en hydrocarbures provenant de la première colonne de distillation soit hydrogénée dans une seconde zone (20) d'hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène et
5 l'effluent d'hydrogénation est introduit dans la seconde colonne de distillation, de laquelle on récupère dans la partie supérieure de la dite colonne par un soutirage latéral une partie de la fraction C_3^+ .

Selon une variante plus avantageuse permettant de réaliser l'hydrogénation
10 sensiblement totale du méthyl-acétylène et du propadiène, on peut soutirer latéralement de la première colonne de distillation (16), en dessous du point d'introduction de la phase liquide (15a), hydrogénée dans la dite première colonne, un courant en partie liquide que l'on réchauffe et que l'on hydrogène
15 d'hydrogène et l'on recycle un courant hydrogéné en un point intermédiaire de la dite première colonne entre le point de soutirage latéral et le point d'introduction de la phase liquide hydrogénée (15a).

On peut ainsi choisir le niveau approprié de température de la réaction d'hydrogénation. De plus, tout l'excès d'hydrogène apporté aux réactions
20 d'hydrogénation se retrouve uniquement dans la première colonne de distillation. Par ailleurs, toute la chaleur dégagée par la réaction d'hydrogénation est fournie à la dite première colonne, la seule à laquelle on apporte de la chaleur de rebouillage. Enfin, on évite une pasteurisation sur la deuxième colonne de distillation et donc une ligne de soutirage latéral de la
25 fraction C_3^+ de cette colonne.

L'invention concerne aussi un dispositif de séparation d'hydrocarbures à deux atomes de carbone comprenant une colonne (7) d'absorption par solvant ayant une alimentation en solvant en tête de colonne, une entrée (1) d'une charge
30 hydrocarbonée, une sortie (50) en tête de colonne d'une phase gazeuse comprenant des moyens (51) de refroidissement, des moyens (10) de condensation ayant une sortie (11) d'un premier gaz et une sortie (52) d'une

phase liquide condensée et des moyens de reflux de la dite phase liquide condensée dans la colonne d'absorption, et une sortie (12) en fond de colonne d'une phase liquide solvant. Il comprend en outre :

- 5 - au moins un réacteur d'hydrogénation catalytique ayant une entrée connectée à la sortie en fond de la phase liquide solvant, comprenant une alimentation en hydrogène et une sortie (15a) d'un effluent d'hydrogénation ;
- 10 - une première colonne (16) de distillation ayant une entrée connectée à la sortie de l'effluent d'hydrogénation, une première sortie (53) supérieure d'une phase gazeuse comprenant des moyens (54) de refroidissement, des moyens de condensation (55) ayant une sortie (18) d'un second gaz et une sortie d'une phase liquide condensée, et des moyens de reflux de la phase liquide condensée dans la première colonne de distillation, une seconde sortie (17) délivrant les hydrocarbures à deux atomes de carbone, et une troisième sortie (19) inférieure délivrant une phase liquide solvant hydrocarbonée ;
- 15 - une deuxième colonne (22) de distillation ayant une entrée connectée à la troisième sortie de la première colonne, une première sortie d'une phase gazeuse comprenant des moyens de refroidissement à température ambiante, des moyens de condensation ayant une sortie d'un gaz et une sortie (58) d'une phase liquide condensée et des moyens de reflux d'une partie de la phase liquide condensée dans la deuxième colonne de distillation ; une seconde sortie supérieure délivrant des hydrocarbures et une troisième sortie (26) inférieure délivrant le solvant; et
- 20 - des moyens (61, 9) de recyclage du solvant comprenant des moyens de refroidissement (8, 13) connectés à la tête de la colonne d'absorption et à la troisième sortie inférieure de la deuxième colonne de distillation.
- 25

L'invention sera mieux comprise au vue de la figure et de l'exemple, qui illustrent un mode de réalisation comprenant en série un absorbeur de l'effluent de vapocraquage en présence d'un solvant, un réacteur d'hydrogénation en phase liquide, une première et une seconde colonne de distillation-régénération du solvant et le recyclage du solvant à l'absorbeur.

30

Une charge d'éthane à 97 % par exemple est vapocraquée dans un four à haute sévérité permettant d'obtenir un effluent 1 de vapocraquage qui est deshydraté et comprimé par des moyens non représentés sur la figure. Cet effluent a une composition donnée dans l'exemple.

5

Cet effluent est envoyé dans la partie inférieure d'une colonne de lavage 2 et est mis en contact à contre courant avec un courant 3 de recyclage liquide d'un distillat C_3^+ ($C_3 - C_4$) provenant d'une colonne de distillation régénération 22 décrite ci-dessous, selon un rapport molaire de débits effluent/ C_3^+ compris entre
10 0,01 et 0,10. En fond de ballon, on récupère par une ligne 4 les hydrocarbures les plus lourds C_4^+ contenant environ 0,5 % poids d'éthylène.

Un effluent de tête 5 de la colonne 2 est refroidi dans un échangeur de chaleur 6 et est introduit dans une colonne d'absorption 7 souvent appelée en anglais
15 demethaniser. Un courant de recyclage d'un solvant, le toluène qui a été préalablement refroidi est mélangé à une phase gazeuse recueillie par une ligne 50 en tête de colonne 7.

La phase gazeuse contenant le solvant et en particulier de l'hydrogène et du
20 méthane est refroidie (51) par du propène vers -40°C et condensée dans un ballon de condensation (10) duquel on soutire une phase liquide enrichie en C_2^+ et contenant le solvant que l'on envoie en tant que reflux 52 dans la partie supérieure de la colonne d'absorption et une phase vapeur 11 riche en méthane et en hydrogène que l'on peut séparer ultérieurement. Le dit reflux est
25 mis en contact à contre courant avec la charge d'absorption. En fond de colonne d'absorption, on soutire une phase 12 en partie liquide contenant le toluène enrichi en éthylène, éthane, acétylène, méthylacétylène, propadiène, propène et des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone. Cette phase liquide est réchauffée dans un échangeur de chaleur 13 et envoyée dans un
30 réacteur 15 d'hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène introduit par une ligne 14 dans la ligne 12.

Sensiblement tout l'acétylène et du propadiène sont en général convertis en éthylène et propène respectivement. La majorité du méthylacétylène est également convertie. L'augmentation de température en raison de la réaction exothermique en phase liquide n'excède pas en général environ 10 degrés.

5 L'effluent d'hydrogénation soutiré en tête du réacteur d'hydrogénation par une ligne 15a est envoyé dans une première colonne de distillation 16 appelée en anglais deethanizer. On récupère en tête de colonne une phase gazeuse par une ligne 53 que l'on refroidit (54) à -40°C environ par du propène et condense dans un ballon de condensation 55, duquel on sépare une phase vapeur 18

10 contenant de l'hydrogène et en particulier celui en excès du réacteur d'hydrogénation et de l'éthylène entraîné en tête. La phase liquide séparée dans le ballon 55 contenant de la fraction C_2^{+} est renvoyée en tant que reflux en tête de la première colonne 16. De celle-ci, on soutire latéralement à environ trois plateaux en dessous un mélange éthylène-éthane à plus de 85 % poids

15 d'éthylène et moins de 1 ppm (mole) de monoxyde de carbone et acétylène par exemple.

La phase vapeur 18 non condensée du ballon de condensation 55 peut être recomprimée par un compresseur 31 et recyclée sous pression sous la ligne de reflux de l'absorbeur 7 par une ligne 32.

20

La phase vapeur 11 sous pression peut être réchauffée par échange indirect avec la charge de l'absorbeur grâce à l'échangeur 6 et être envoyée dans un séparateur à membrane 33, duquel on récupère un perméat 34 contenant essentiellement les hydrocarbures les plus lourds C_2^{+} , que l'on recycle une fois

25 comprimés par un compresseur 37 dans la colonne de distillation 16 par une ligne 37a et un rétentat 35 contenant de l'hydrogène, du méthane et du monoxyde de carbone. Ce rétentat sous pression peut être détendu dans un turbo détendeur 36 dont une ligne récupère le gaz. Ce turbodétendeur met en mouvement le compresseur 31.

30

En fond de première colonne de distillation, on récupère par une ligne 19 un mélange de solvant enrichi en hydrocarbures à au moins 3 atomes de carbone.

Selon une première variante, si ce mélange contient encore de méthylacétylène et/ou du propadiène, celui-ci peut être converti en propène dans un second réacteur d'hydrogénation 20 catalytique en présence d'hydrogène introduit par une ligne 14b en tête de réacteur. Un effluent de seconde hydrogénation est
5 recueilli par une ligne 21 qui alimente latéralement une seconde colonne de distillation-régénération de solvant appelée en anglais "debutanizer" sensiblement au milieu de celle-ci. On récupère en tête une fraction enrichie en C_3^+ que l'on refroidit (56) à 30-35°C par de l'eau et que l'on condense dans un ballon 57 de condensation. On récupère en tête du ballon par une ligne 25 une
10 fraction légère de gaz et en fond une phase liquide C_3^+ par une ligne 58, qui est en partie recyclée en tant que reflux 60 et en partie recyclée par une pompe 59 et la ligne 3, comme reflux dans la colonne de lavage 2.

Par ailleurs, on soutire latéralement de la deuxième colonne de distillation un
15 effluent contenant des hydrocarbures C_3^+ par une ligne 24 qui peut être connectée à la ligne 4 de fond de colonne de lavage 2 pour un traitement aval de coupe $C_3 - C_4 - C_5$.

Selon une variante illustrée par la figure, une seconde réaction d'hydrogénation
20 peut être réalisée de la façon suivante, lorsque la réaction d'hydrogénation principale des composés acétyléniques ou diéniques dans le réacteur 15 n'est pas totale.

A partir de la première colonne de distillation, un soutirage latéral d'un courant liquide, quelques plateaux en dessous de la ligne 15a d'introduction est envoyé
25 par une ligne 73 à travers un échangeur de chaleur 27. Il est réchauffé indirectement par la ligne 26 du solvant, puis introduit dans un second réacteur d'hydrogénation 75 catalytique en présence d'hydrogène amené par une ligne 14c qui fonctionne à une température en général inférieure à 150°C. L'effluent de seconde hydrogénation est réintroduit par une ligne 74 en un point de la
30 colonne de distillation 16 situé entre la ligne 15a d'introduction de la charge de distillation et la ligne 73 de soutirage. Par ce schéma, on évite une pasteurisation dans la seconde colonne de distillation 22 et la ligne de soutirage

24 latéral de la fraction C_3^+ qui peut être directement connectée à la ligne 60.

Enfin, on recueille par une ligne 26 de fond de colonne du solvant régénéré que l'on recycle sous pression par une pompe 61 et la ligne 9 en tête de la colonne d'absorption 7 dans la ligne 50 après une série d'échanges de chaleur, notamment avec un rebouilleur 27 latéral de la première colonne de distillation, un échangeur de préchauffage 13 de la charge d'hydrogénation, un rebouilleur de la colonne 7 d'absorption et un échangeur 28, destinés à refroidir le solvant.

10 Une partie du flux 26 est également recyclée comme fluide de rebouillage dans la deuxième colonne de distillation 22 après un échange 23 de chaleur avec la ligne 21 d'effluent du second réacteur d'hydrogénation.

15 Les polymères accumulés peuvent être continuellement séparés du solvant par une distillation appropriée d'une mineure partie du flux du solvant régénéré soutiré par une ligne 29. Elle est réintroduite après distillation par une ligne 30 dans la ligne 9, en amont de l'échangeur 28 de refroidissement.

L'invention sera mieux comprise au vu de l'exemple suivant.

Exemple :

20 Cet exemple est réalisé selon la figure, à partir d'une charge qui est un effluent de vapocraquage d'une coupe d'éthane, dans des conditions sévères comprimé à 31 bar et à une température de 12°C. Sa composition est la suivante :

Constituants :	% mol
- H_2	46,83
- CO	0,30
- Méthane	7,79
- Acétylène	1,21
- Éthylène	37,01
- Éthane	4,79
- Propadiène	0,24
- Propène	0,22
- Propane	0,02
- Butadiène	0,82
- Butanes	0,23
- Pentènes	0,18
- Benzène	0,54
- Toluène	0
- Xylènes	traces

1. Colonne de lavage (2)

taux de recycle (ligne 3/ligne 1) = 0,0412 (en moles)

nombre de plateaux théoriques = 4

teneur en benzène de la ligne 5 : 0,1 ppm

5 teneur en C_5^+ de la ligne 5 : 1700 ppm

perte en éthylène de la ligne 4 : 0,5 % poids

température après l'échangeur de chaleur (6) : - 14°C

2. Colonne d'absorption (7)

10 Solvant : toluène

nombre de plateaux théoriques : 24

pression dans le ballon de condensation (10) = 30 bar

rapport solvant/charge : 0,7

température du solvant + 20°C et - 40°C dans le reflux

15 Composition de l'effluent gazeux (% mol) (ligne 11)

- H_2	84,9 %
- CO	0,5
- Méthane	14,2
- Acétylène	< 2 ppm
- Éthylène	0,3
- Ethane	50 ppm
- C_3^+	0,24
- Toluène	< 20 ppm

3. Réacteur d'hydrogénation (15) en phase liquide :

température : 80-100°C

20 catalyseur : Pd (LT 279 – Procatalyse)

vitesse horaire spatiale : 20 h⁻¹

pureté d'hydrogène : 99,9 %

hydrogène en excès 2 à 5 % de plus que la stoechiométrie

pression : 18 bar

25

4. Première colonne de distillation (déethanizer) (16)

nombre de plateaux théoriques : 30

introduction de la charge au 16^{ème} plateau

pression dans le ballon de condensation-reflux 17 bar, -40°C

température du reflux (- 40°C) par propène

taux du reflux : 3,5

soutirage de l'effluent : 3 plateaux en dessous de la tête

effluent éthylène/éthane (ligne 17) : > 85 % poids

5 teneur en CO et acétylène de l'effluent (ligne 17) : < 1 ppm

perte en éthylène 0,5 % poids dans l'effluent gazeux de condensation

température de la ligne 19 (solvent + C₃*) 225°C sous 18 bar

température de rebouillage : 250-300°C

température de l'échangeur de rebouillage latéral : 110-130°C

10

5. Second réacteur d'hydrogénation (20)

catalyseur : Pd (LT 279 – Procatalyse)

température : 200°C

pression : 16 bar

15 vitesse horaire spatiale : 20 h⁻¹

pureté d'hydrogène : 99,9 %

6. Deuxième colonne de distillation-régénération (22)

nombre de plateaux théoriques : 20

20 pression et température dans le ballon de condensation (57) : 7 bar ;
35°C

condensation par eau

température de la charge (ligne 21) : 160°C

25 température et pression de l'effluent en fond de colonne (ligne 26) :
150°C, 8 bar

température de l'effluent en fond de colonne, recyclé (ligne 4) : 20°C

taux de reflux : 5 : 1 par rapport aux contenus des lignes 24 et 3

30

Dans cet exemple, par simulation sur programme PROII, on récupère un effluent contenant 87,7 % en poids d'éthylène avec un taux de récupération de 98,25 % calculé sur la quantité d'éthylène, d'acétylène et de méthylacétylène (éthylène potentiel) présents dans la charge.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de séparation d'un mélange consistant essentiellement en de l'éthane et de l'éthylène à partir d'un effluent de vapocraquage d'hydrocarbures, l'effluent comprenant de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, de l'éthane, de l'acétylène, du méthylacétylène, du propadiène, du propène et des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone, le procédé étant caractérisé en ce que :

- On fait absorber dans au moins une colonne (7) d'absorption la dite charge (1) par une phase solvant (9) refroidie, dans des conditions d'absorption adéquates et on récupère une phase gazeuse (50) contenant notamment de l'hydrogène et du méthane en tête de la colonne et une phase en partie liquide en fond de colonne contenant le solvant enrichi en éthylène, éthane, acétylène, méthylacétylène, propadiène, propène et hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone;

- On hydrogène la phase liquide dans au moins une zone (15) d'hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène et d'un catalyseur d'hydrogénation dans des conditions d'hydrogénation appropriées et on récupère au moins une phase liquide au moins en partie hydrogénée ne contenant sensiblement pas d'acétylène.

- On réalise la séquence d'étapes suivantes :

c) On fait circuler ladite phase liquide au moins en partie hydrogénée dans au moins une première colonne (16) de distillation et on récupère : en tête de colonne une phase gazeuse que l'on condense pour séparer une phase vapeur non condensée et une phase liquide contenant des hydrocarbures à deux atomes de carbone en tant que reflux ;

par un soutirage latéral, ledit mélange (17) consistant essentiellement en de l'éthane et de l'éthylène ; et en fond de colonne une phase solvant (19) enrichie en hydrocarbures à au moins 3 atomes de carbone (C_3^+).

d) On régénère la phase solvant dans au moins une seconde

colonne (22) de distillation (régénération) et on récupère une fraction enrichie en C_3^+ et en fond une phase solvant régénérée ;

- On refroidit la phase solvant et on la recycle au moins en partie dans la colonne d'absorption.

5

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la phase gazeuse (50) contenant notamment du méthane et de l'hydrogène provenant de la colonne d'absorption est mélangée à la phase solvant, le mélange est condensé au moins en partie pour délivrer une phase liquide (52) qui est recyclée au moins en partie en tant que reflux dans la colonne, et une phase vapeur (11) riche en méthane et en hydrogène.

10

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel la phase liquide en fond de colonne d'absorption est réchauffée par échange de chaleur avec la phase solvant régénérée provenant de la colonne de régénération.

15

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la phase gazeuse provenant de la première colonne de distillation est condensée par du propane, du propène ou un mélange des deux.

20

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel la fraction enrichie en C_3^+ provenant de la seconde colonne de distillation-régénération est condensée à température ambiante, de préférence par de l'eau pour délivrer une fraction C_3^+ recyclée en partie en tant que reflux dans la seconde colonne de distillation (régénération) et en partie dans une colonne (2) de lavage de l'effluent de vapocraquage.

25

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les conditions d'absorption sont les suivantes :

30

- le rapport solvant sur charge dans la colonne d'absorption est compris entre 0,3 et 2 et de façon préférée entre 0,5 et 1.
- la température en tête de colonne est de -10°C à -60°C de préférence

entre -35°C et -45°C .

- la pression est comprise entre 10 et 50 bar, et de préférence entre 25 et 35 bar.

- nombre d'étages théoriques : 15 à 40.

5

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le solvant est choisi dans le groupe formé par le toluène, le pentane, l'hexane, le mélange toluène-benzène et le mélange cyclohexane-toluène.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les conditions d'hydrogénation sont les suivantes :

- température comprise entre 10 et 150°C

- vitesse spatiale (LHSV) : $5\text{--}50\text{ h}^{-1}$

- pression : 10 à 30 bar

15 - catalyseur : à base de palladium et éventuellement au moins un métal du groupe IB

- H_2 : 0 à 10 % en plus par rapport à la stoechiométrie

- pureté H_2 : au moins 80 % en moles

20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel la température de fond dans la première colonne de distillation est de 80 à 300°C et la pression en tête de colonne de 10 à 25 bar.

25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel la deuxième colonne de distillation est opérée à une température de fond de colonne de 80°C et 250°C et sous une pression en tête de 5 à 15 bar.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel une partie au moins de la phase (11) vapeur sous pression, provenant de la colonne d'absorption et qui résulte de l'étape de condensation est réchauffée puis est séparée sur une membrane adéquate de séparation (33) et on récupère un rétentat (35) enrichi en hydrogène et en méthane et un perméat (34) contenant

du solvant, de l'éthylène et de l'éthane, qui est comprimé et recyclé dans la dite première colonne de distillation.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le rétentat enrichi en
5 hydrogène et en méthane est détendu dans un turbo détendeur.

13. Procédé selon la revendication 1 à 12, dans lequel la phase vapeur non condensée (18) résultant de la condensation de la phase gazeuse de la première colonne (16) de distillation est recyclée sous pression vers la colonne
10 d'absorption (7).

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel une partie au moins de la phase vapeur (11) provenant de la colonne d'absorption (7) est détendue dans un turbodétendeur et on récupère une phase liquide que l'on
15 réchauffe et que l'on envoie comme reflux dans la première colonne de distillation (16).

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'effluent de vapocraquage (1) contient en outre des hydrocarbures plus lourds C_4^+ , et dans
20 lequel on lave le dit effluent à contre courant dans une colonne de lavage (2) par la fraction (3) recyclée enrichie en C_3^+ provenant de la seconde colonne de distillation (22) et on récupère une fraction (5) légère de tête que l'on refroidit (6) et que l'on envoie dans la colonne d'absorption (7) et une fraction (4) de fond contenant les hydrocarbures les plus lourds.

25
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'effluent de vapocraquage contient aussi des hydrocarbures C_4^+ et dans lequel en amont de la colonne d'absorption on distille ledit effluent dans une colonne de distillation pour obtenir en fond de colonne un résidu C_4^+ et en tête un distillat que l'on
30 comprime, que l'on refroidit et que l'on condense pour obtenir une phase liquide qui est recyclée en tant que reflux dans la dite colonne de distillation et une phase gazeuse qui est introduite dans la colonne d'absorption.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 dans lequel la phase solvant (19) enrichie en hydrocarbures provenant de la première colonne de distillation est hydrogénée dans une seconde zone (20) d'hydrogénation catalytique en présence d'hydrogène et l'effluent d'hydrogénation est introduit dans la seconde colonne de distillation, de laquelle on récupère dans la partie supérieure de la dite colonne par un soutirage latéral (24) une partie de la fraction C_3^+ .

18. Procédé selon l'une des revendications (1 à 16) dans lequel on soutire latéralement de la première colonne de distillation (16), en dessous du point d'introduction de la phase liquide (15a) hydrogénée, un courant en partie liquide que l'on réchauffe et que l'on hydrogène dans une seconde zone d'hydrogénation catalytique (75) en présence d'hydrogène et l'on recycle un courant hydrogéné en un point intermédiaire de la dite première colonne entre le point de soutirage latéral et le point d'introduction de la phase liquide hydrogénée (15a).

19. Dispositif de séparation d'hydrocarbures à deux atomes de carbone, comprenant : une colonne (7) d'absorption par solvant ayant une alimentation en solvant en tête de la colonne, une entrée (1) d'une charge hydrocarbonée, une sortie (50) en tête de colonne d'une phase gazeuse comprenant des moyens (51) (10) de refroidissement et de condensation ayant une sortie (11) d'un premier gaz et une sortie (52) d'une phase liquide condensée et des moyens de reflux de la dite phase liquide condensée dans la colonne d'absorption, et une sortie (12) en fond de colonne d'une phase liquide solvant ;

- au moins un réacteur (15) d'hydrogénation catalytique ayant une entrée connectée à la sortie en fond de la phase liquide solvant, comprenant une alimentation en hydrogène et une sortie (15a) d'un effluent d'hydrogénation ;
- une première colonne (16) de distillation ayant une entrée connectée à la sortie de l'effluent d'hydrogénation, une première sortie (53) supérieure d'une phase gazeuse comprenant des moyens (54) de refroidissement et

de condensation ayant une sortie (18) d'un second gaz et une sortie d'une phase liquide condensée, et des moyens de reflux de la phase liquide condensée dans la première colonne de distillation, une seconde sortie (17) délivrant les hydrocarbures à deux atomes de carbone, et une
5 troisième sortie (19) inférieure délivrant une phase liquide solvant hydrocarbonée ;

- une deuxième colonne (22) de distillation ayant une entrée connectée à la troisième sortie de la première colonne, une première sortie d'une phase gazeuse comprenant des moyens de refroidissement à température
10 ambiante, des moyens de condensation ayant une sortie d'un gaz et une sortie (58) d'une phase liquide condensée et des moyens de reflux d'une partie de la phase liquide condensée dans la deuxième colonne de distillation ; une seconde sortie supérieure délivrant des hydrocarbures et une troisième sortie (26) inférieure délivrant le solvant ;

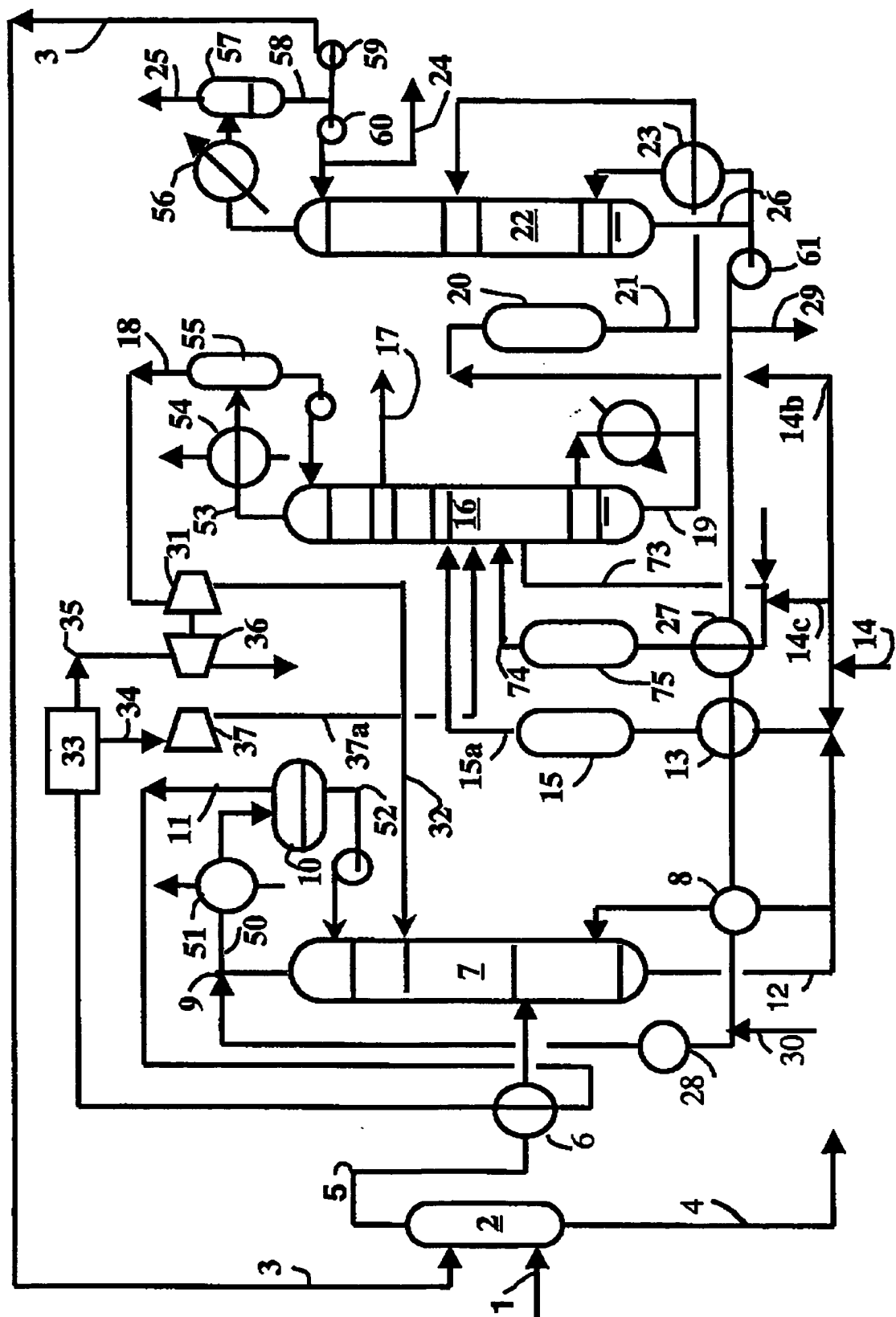
15 - des moyens (61, 9) de recyclage du solvant comprenant des moyens de refroidissement (8, 13) connectés à la tête de la colonne d'absorption et à la troisième sortie inférieure de la deuxième colonne de distillation.

20 20. Dispositif selon la revendication 19, dans lequel l'entrée (1) de la charge est connectée à une colonne (2) de lavage ayant une entrée supérieure connectée à la sortie (3, 58) de la phase liquide condensée relative à la deuxième colonne (22) de distillation, une sortie inférieure (4) d'hydrocarbures lourds et une sortie supérieure (5) de la charge débarrassée des hydrocarbures lourds connectés à la colonne d'absorption.

25

21. Dispositif selon l'une des revendications 19 et 20, dans lequel un second réacteur d'hydrogénation est connecté à la troisième sortie (19) de la première colonne (16) de distillation et à l'entrée de la deuxième colonne (22) de distillation.

30



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

Après l'accomplissement de la procédure prévue par les textes rappelés ci-dessus, le brevet est délivré. L'Institut National de la Propriété Industrielle n'est pas habilité, sauf dans le cas d'absence **manifeste** de nouveauté, à en refuser la délivrance. La validité d'un brevet relève exclusivement de l'appréciation des tribunaux.

L'I.N.P.I. doit toutefois annexer à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention. Ce rapport porte sur les revendications figurant au brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 4 900 347 A (MCCUE JR RICHARD H ET AL)
13 février 1990 (1990-02-13)

US 3 755 488 A (JOHNSON M ET AL)
28 août 1973 (1973-08-28)

EP 0 825 245 A (STONE & WEBSTER ENG CORP)
25 février 1998 (1998-02-25)

WO 93 24428 A (LINDE AG ;BAUER HEINZ (DE);
BECKER HANS (DE))
9 décembre 1993 (1993-12-09)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

Référence des documents (avec indication, le cas échéant, des parties pertinentes)	Revendications du brevet concernées
NEANT	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.